

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 3 5 8 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 3 5 8 4]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

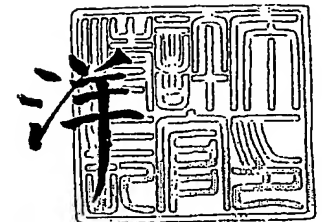
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2205050014
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 2/14
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 大島 積
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 福永 政雄
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 中島 潤二
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 高野 隆
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 鈴木 剛平
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072431
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石井 和郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117972
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河崎 眞一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066936
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0114078

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、

前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、

前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー 100 重量部あたり、1.5～8 重量部であり、

前記多孔膜層の伸び率は、15%以上であり、

前記多孔膜層は、前記樹脂材料により、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されており、前記正極と前記負極とが、前記多孔膜層を介して渦巻状に捲回されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含む請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記フィラーは、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径 A と前記小粒子群の平均粒径 B とが、式 (1) :

$$0.05 \leq B/A \leq 0.25$$

を満たす請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含み、前記フィラーは、少なくとも Al_2O_3 を含む請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィラーおよび樹脂材料からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されている多孔膜層を有する捲回型のリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として小型・軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目を集めている。リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物等からなる正極、炭素材料等からなる負極、正極と負極の間に介在するセパレータおよび非水電解液を具備する。

【0003】

リチウムイオン二次電池のセパレータには、一般に、延伸加工された樹脂フィルムが用いられている。また、樹脂フィルムの原料には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが用いられている。

しかし、樹脂フィルムは、耐熱性の低いものが多く、高温に曝されると、熱収縮を起こす。特に150℃を超える環境下では、樹脂フィルムの収縮により、電池の安全性が損なわれる可能性がある。

【0004】

そこで、フィラーおよび樹脂材料からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されている多孔膜層をセパレータとして用いることが提案されている（特許文献1参照）。一般に多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなる原料ペーストを、極板表面に塗布し、乾燥することにより形成される。

【特許文献1】特開平10-106530号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

多孔膜層が形成された極板は、捲回されて極板群が構成される。捲回により極板群内部には引張応力が発生するため、多孔膜層の応力に対する耐性が低いと、多孔膜層に亀裂が発生し、短絡不良により電池の信頼性が低下することになる。多孔膜層の応力に対する耐性は、フィラーおよび樹脂材料からなる原料ペーストの塗布条件や乾燥条件の影響を受けるが、最終的には多孔膜層の伸び率に強く依存する。しかしながら、多孔膜層のリチウムイオン伝導性を確保するには樹脂材料の含有量を少量に制限する必要があることから、従来は多孔膜層の伸び率の制御が行われておらず、高い信頼性を確保することが困難であった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部であり、前記多孔膜層の伸び率は、15%以上であり、前記多孔膜層は、前記樹脂材料により、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されており、前記正極と前記負極とが、前記多孔膜層を介して渦巻状に捲回されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池に関する。

【0007】

前記樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含むことが好ましい。

前記フィラーは、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径Aと前記小粒子群の平均粒径Bとが、式(1)：

$$0.05 \leq B/A \leq 0.25$$

を満たすことが好ましい。

前記コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含むことが好ましく、前記フィラーは、少なくとも Al_2O_3 を含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、耐熱性およびリチウムイオン伝導性に優れ、かつ、極板群内部に発生する応力に対する十分な耐性を有したセパレータを用いることから、充放電特性と信頼性を両立する捲回型のリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、フィラーおよび樹脂材料からなる多孔膜層において、樹脂材料の含有量をフィラー 100 重量部あたり、1.5～8 重量部に制御するとともに、多孔膜層の伸び率を 15% 以上に制御した点に主要な特徴を有する。

【0010】

樹脂材料の含有量が、フィラー 100 重量部あたり、1.5 重量部未満では、十分な強度と好適な伸び率を有する多孔膜層を得ることができず、8 重量部をこえると、多孔膜層内部の空隙が不十分となり、レート特性が低下する。

【0011】

多孔膜層内に多くの空隙を確保することができたとしても、多孔膜層の伸び率が不十分では、極板群内部における応力に多孔膜層が耐えることができない。短絡発生を抑制し、信頼性の高い電池を得る観点からは、多孔膜層の伸び率が 15% 以上であることを要する。伸び率が 15% 未満では、極板の捲回時に多孔膜層に亀裂が生じ、短絡が発生する可能性が高くなる。亀裂は、捲回による曲率半径の最も小さい最内周部で発生しやすい。多孔膜層の最内周部の直径 R は約 3 mm にもなる。ここで、伸び率は、JIS C 2318 に規定されている方法に従って測定することができる。

【0012】

本発明においては、樹脂材料の全部または一部として、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を用いることが好ましい。このようなゴム粒子は、フィラー粒子間を点接着できるため、少量で効率的にフィラー同士を結着させることができることから、多孔膜層内に多くの空隙を確保するとともに、応力に対する耐性を十分に確保することができる。

【0013】

その様子を図 1 に概念的に示す。フィラー粒子 12 同士はコアシェル型のゴム粒子 11 により点接着されているため、正極 13 と負極 14 との間には多くの空隙 15 が確保されている。したがって、電解液もしくはリチウムイオンの移動が大きく妨げられることがないため、リチウムイオン伝導性は十分に確保され、優れたレート特性を維持することが可能となる。また、点接着によれば、少量のゴム粒子の使用であってもセパレータの伸び率を確保することが可能である。

【0014】

複数種の樹脂材料を組み合わせる多孔膜層に用いる場合、樹脂材料全体に占めるコアシェル型のゴム粒子の割合は 20～80 重量%であることが好ましい。ゴム粒子の平均粒径は、0.05～0.3 μm であることが、強度および空隙率のバランスのよい多孔膜層を得ることができる点で好ましい。

【0015】

コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含むことが好ましい。特に、アクリレート単位は、粘着性表層部を構成することが好ましい。なお、従来より、電池に用いる樹脂材料を選定する際には、分子軌道法 (HOMO/LUMO) から導き出される樹脂の安定性が指標とされている。このような指標によれば、単組成の樹脂もしくはそれらの組み合わせ (コポリマー) が選定されることが一般的である。従

って、負極電位下で不安定なアクリロニトリル単位を含むゴム粒子は、従来の観点からは、選定が困難なものである。

【0016】

複数種の樹脂材料を組み合わせる多孔膜層に用いる場合、コアシェル型のゴム粒子以外の樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) などのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース (C M C) などのセルロース樹脂、ポリビニルピロリドン (P V P) などを用いることができる。また、多孔膜層の原料を含むペーストに適度な粘性を付与する観点からは、フッ素樹脂 (例えば分子量 10 万～100 万の P V D F) などをコアシェル型のゴム粒子と併用することが好ましい。

【0017】

前記アクリレート単位としては、2-エチルヘキシルアクリレートが好適である。また、粘着性とゴム弾性とのバランスの観点から、コアシェル型のゴム粒子の F T - I R 測定で得られる吸収スペクトルにおいて、C=O 伸縮振動に基づく吸収強度は、アクリロニトリル単位の C≡N 伸縮振動に基づく吸収強度の 3～50 倍であることが好ましい。C=O 伸縮振動に基づく吸収強度が、C≡N 伸縮振動に基づく吸収強度の 3 倍未満になると、ゴム粒子の結着効果が不十分となり、50 倍を超えると、ゴム粒子のゴム弾性が不充分となって多孔膜層の強度が弱くなる。なお、吸収強度とは、スペクトルのベースラインから見た吸収ピークの高さをいう。

【0018】

F T - I R 測定において、コアシェル型のゴム粒子の吸収スペクトルは、例えばそのゴム粒子を K B r 板上に塗布した試料を用いて測定することができる。一般に C=O 伸縮振動に基づく吸収は $1700 \sim 1760 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測され、C≡N 伸縮振動に基づく吸収は $2200 \sim 2280 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測される。

【0019】

フィラーの平均粒径 (体積基準の D_{50}) は、 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、薄い (例えば厚さ $20 \mu\text{m}$ 程度) 均質な多孔膜層を形成することが困難になり、小さすぎると、フィラーの表面積増加に伴い、必要となる樹脂材料の量も増加し、十分な空隙が多孔膜層内に形成されにくくなる。

【0020】

また、フィラーの充填状態を最密充填に近づける観点から、フィラーは大粒子群と小粒子群との混合物からなることが好ましい。最密充填状態の多孔膜層内に応力が発生した場合、フィラー粒子が「滑り」により応力を緩和することから、伸び率が大きくなっても膜構造を維持することが容易となる。大粒子群の平均粒径 A (体積基準の D_{50}) は、 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、小粒子群の平均粒径 B (体積基準の D_{50}) は、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0021】

大粒子群の平均粒径 A と小粒子群の平均粒径 B とは、式 (1) : $0.05 \leq B/A \leq 0.25$ を満たすことが好ましい。B/A 値が 0.05 未満では、フィラーの表面積が大きくなりすぎて、少量の樹脂材料の使用によって十分な強度を有する多孔膜層を得ることが困難になる。また、B/A 値が 0.25 を超えると、フィラー間に形成される空隙が大きくなるため、フィラーの滑りが抑制され、多孔膜層の伸び率が減少するとともに、リチウムイオンの移動を促進する毛細管現象の発現が抑制される。

【0022】

フィラー全体に含まれる小粒子群の割合は、1～20 重量%であり、残りが大粒子群であることが好ましい。小粒子群の割合が少なすぎると、フィラーを最密充填に近づけることが困難となり、小粒子群の割合が多すぎると、フィラーの表面積が大きくなりすぎて、少量の樹脂材料の使用によって十分な強度を有する多孔膜層を得ることが困難になる。

【0023】

フィラーは、少なくとも酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含む無機酸化物からなることが好ましい。無機酸化物には、他に酸化チタン (TiO_2)、酸化ケイ素 (SiO_2) など

を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、フィラー全体に占める Al_2O_3 の割合は50重量%以上とすることが好ましい。

【0024】

ここで、少なくとも Al_2O_3 を用いる理由としては、(1) Al_2O_3 のメディアン径が、多孔膜層に求められる細孔構造(メディアン径 $0.02 \sim 0.09 \mu m$)の形成に好適である点、(2)酸化・還元どちらの電位($0 \sim 5 V/vs Li$)に対しても安定である点、(3)粒子表面の凹凸が少なく(表面積が小さく)、少量の樹脂材料の使用で高強度の多孔膜層を得やすい点、などが挙げられる。

【0025】

多孔膜層は、その原料を含むペースト(以下、原料ペーストという)を正極および負極の少なくとも一方の表面に塗布し、必要であれば乾燥することにより、その表面に接合した状態で得ることができる。多孔膜層の原料ペーストは、フィラーと樹脂材料とを、液状成分に分散させることにより調製する。このときの液状成分には、水、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、低級アルコールなどを用いてもよく、非水電解液を用いてもよい。乾燥は、 $50 \sim 150^\circ C$ で1分~30分間行うことが好ましい。

【0026】

多孔膜層の原料ペーストにおける原料(フィラーおよび樹脂材料の合計)の含有量は、25~70重量%であることが好ましい。原料含有量が少なすぎると、所望の厚さと強度を有する多孔膜層を形成することが困難となり、原料含有量が多すぎると、ペースト粘度が高くなって塗工が困難になる。

【0027】

多孔膜層の厚さは、特に限定されないが、短絡を確実に防止する観点から、 $10 \mu m$ 以上であることが好ましく、内部抵抗を低減する観点からは $50 \mu m$ 以下であることが好ましい。

【0028】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極は、通常、電極芯材およびそれに担持された電極合剤からなる。電極合剤は、活物質と結着剤を含み、必要に応じて導電剤等を含んでいる。

正極活物質には、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などが用いられ、負極活物質には、例えば黒鉛粉末、非晶質炭素などの炭素材料が用いられる。また、結着剤には、スチレンブタジエンゴム、フッ素樹脂、セルロース樹脂などが用いられ、導電剤には、黒鉛粉末、カーボンブラックなどが用いられる。

【0029】

非水電解液は、一般にリチウム塩および非水溶媒からなり、リチウム塩としては、例えば $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ などが用いられる。また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンおよびその誘導体などが挙げられる。これらは2種以上を組み合わせ用いることが多い。

【0030】

なお、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極および非水電解液には、従来から公知の材料を適宜選択して用いることができ、上記に例示したものに限定されるわけではない。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【実施例1】

【0031】

図2および図3を参照しながら説明する。

(イ) 正極の作製

100重量部の $LiCoO_2$ に対し、結着剤として4重量部のポリフッ化ビニリデン($PVDF$)と、導電剤として3重量部のアセチレンブラックを添加し、適量のN-メチル

ー 2-ピロリドンを加えて混練し、正極合剤ペーストを調製した。

得られた正極合剤ペーストを、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔芯材 21 の両面に塗布し、正極合剤 22 における活物質密度 (LiCoO_2 の密度) が $3.3\ \text{g/ml}$ になるように圧延し、正極 23 とした。正極 23 にはアルミニウム製の正極リード 24 を接続した。

【0032】

(ロ) 負極の作製

100 重量部の球状人造黒鉛に対し、結着剤として 1 重量部のスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体と、増粘剤として 1 重量部のカルボキシメチルセルロースを添加し、適量の水を加えて混練し、負極合剤ペーストを調製した。

ここでは、結着剤のスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体として、日本ゼオン(株)製の BM400B を用いた。

得られた負極合剤ペーストを、厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔芯材 25 の両面に塗布し、負極合剤 26 における活物質密度 (黒鉛の密度) が $1.4\ \text{g/ml}$ になるように圧延し、負極 27 とした。負極 27 には銅製の負極リード 28 を接続した。

【0033】

(ハ) 多孔膜層の形成

表 1 に示すような割合で、フィラーと樹脂材料とを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させ、混練して、多孔膜層の原料ペーストを調製した。ペーストにおける原料 (フィラーと樹脂材料との合計) の含有量は、いずれの場合も 50 重量% とした。

【0034】

【表1】

実施例	フラー-100 重量部あたりの樹脂材料の量 (重量部)		フラーの平均粒径 (μm)		多孔膜層の剥れ	多孔膜層の伸び率 (%)	短絡	4000mA/400mA 放電容量比 (%)
	BM500B	PVDF	7N3a	7N3b				
A	2	2	0.4	-	なし	18.6	なし	85.7
B	3.2	0.8	0.4	-	なし	15.1	なし	88.0
C	0.75	0.75	0.4	-	なし	15.6	なし	89.2
D	4	4	0.4	-	なし	20.8	なし	83.1
E	2	2	0.4	0.05 (B/A=0.125)	なし	20.8	なし	87.5
F	2	2	0.4	0.02 (B/A=0.05)	なし	20.4	なし	88.4
G	2	2	0.4	0.1 (B/A=0.25)	なし	19.5	なし	86.1
H	0	4	0.4	-	なし	10.3	有り	-
I	0.5	0.5	0.4	-	有り	7.7	有り	-
J	5	5	0.4	-	なし	19.8	なし	64.9
K	2	2	0.4	0.01 (B/A=0.025)	有り	13.8	有り	-
L	2	2	0.4	0.15 (B/A=0.375)	なし	15.5	なし	82.3

【0035】

以下に原料について説明する。

[樹脂材料]

樹脂材料には、コアシェル型のゴム粒子と、分子量35万のポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを併用した。ここでは、コアシェル型のゴム粒子には、アクリロニトリル-アクリレート共重合体からなるゴム粒子である日本ゼオン (株) 製のBM500Bを用いた。ゴム粒子の平均粒径は0.2 μm である。

【0036】

ゴム粒子 (BM500B) のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルを図4に示す。測定装置には、顕微FT-IR (Continuum (ニコレー社製)、光源: AVATAR-360) を用いた。

【0037】

測定条件は、サンプルスキャン回数32、バックグラウンドスキャン回数32、分解能4000、サンプルゲイン1.0である。また、測定用の試料には、ゴム粒子をN-メチ

ルー 2-ピロリドンに分散させ、KBr 板上に塗布し、乾燥したものを用いた。

【0038】

図 4 において、 2240 cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づくものであり、 1733 cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークが $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づくものである。図 4 においては、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度（ピーク高さ）は、アクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度（ピーク高さ）の約 10 倍となっている。

【0039】

〔フィラー〕

フィラーには、 Al_2O_3 を用いた。ここでは、平均粒径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ a を単独で、もしくはアルミナ a と平均粒径 $0.01\sim 0.15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ b との混合物を用いた。混合物におけるアルミナ a およびアルミナ b の含有量は、それぞれ 90 重量% および 10 重量% とした。なお、アルミナ混合物の粒度分布を測定したところ、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ と $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下に、それぞれ粒径ピークが観測された。

【0040】

次に、多孔膜層の原料ペーストを、負極 27 の両面に負極合剤 26 が完全に覆われるように、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ で塗工し、 90°C で 20 分間乾燥し、多孔膜層 31 を形成した。そして、多孔膜層の外観を観察し、剥がれの有無を確認した。

その後、図 2 に示すように多孔膜層 31 の上に正極 23 を配し、全体を捲回して、円筒形の極板群を得た。この極板群の上下に絶縁リング 31a および 31b を配し、鉄製の電池缶 29 に挿入した。次いで、正極リード 24 と負極リード 28 を、それぞれ封口板 30 の内側および電池缶の内底面に溶接した。その後、非水電解液を電池缶内に注入し、最後に電池缶の開口端部をガasket 32 を介して封口板 30 の周縁部にかしめた。

【0041】

ここで、非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比 1:1:1 の混合溶媒に、 1 mol/l の濃度になるように六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解したのものを用いた。また、混合溶媒に対して 4 体積% のビニレンカーボネートを非水電解液に添加した。

【0042】

こうして、図 3 に示されるような理論容量 2000 mAh のリチウムイオン二次電池（18650：直径 18 mm 、高さ 65 mm の円筒形）を完成した。

【0043】

多孔膜層の伸び率は、JIS C 2318 に従い、以下の要領で測定した。

まず、各電池に用いた多孔膜層の原料ペーストを、ポリエチレンテレフタレート (PET) 製のフィルム上に厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ で塗工し、 90°C で 20 分間乾燥させた。その後、PET フィルムから乾燥後の多孔膜層を剥がし、得られた多孔膜層を $15\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ の大きさに裁断して、伸び率測定用の試料とした。

【0044】

伸び率測定用の試料を所定の引張試験機に設置し、1 分間あたり 5 mm の伸びが得られる引張速度で試験を実施した。そして、試料長さ (25 mm) に対する試料が破断した際の伸びの割合 (%) で伸び率を求めた。結果を表 1 に示す。

【0045】

次に、作製した電池の短絡の有無および充放電特性を以下の要領で評価した。

〔短絡の有無〕

封口後の完成した電池について、2 度の慣らし充放電を行った後、 45°C で 7 日間保存した。前記保存の前後において、各電池の電圧を測定し、保存後の外部電圧の降下が 70 mV 以上のものを短絡有り と判断した。結果を表 1 に示す。

【0046】

〔充放電特性〕

短絡の無い良品電池について、前記 45°C で 7 日間の保存後に以下の 2 つの条件で充放

電を行った。

条件 1

充電: 1400mA / 4.2V - 100mA / CV

放電: 400mA / 3V

条件 2

充電: 1400mA / 4.2V - 100mA / CV

放電: 4000mA / 3V

そして、4000mA放電時の放電容量の400mA放電時の放電容量に対する割合を百分率で求めた。結果を表1に示す。

【0047】

表1の結果より、多孔膜層内の樹脂材料の量が少ないと、多孔膜層に剥がれが生じ、十分な伸び率を有する多孔膜層が得られないことがわかる。また、樹脂材料が多すぎると、充放電特性が大きく低下することがわかる。すなわち、表1の結果は、多孔膜層における樹脂材料の含有量を、フィラー100重量部あたり、1.5~8重量部とすべきことを示唆している。また、多孔膜層の伸び率が15%未満では、短絡の可能性が高くなることがわかる。

【0048】

次に、アルミナaとアルミナbとの平均粒径の比(B/A値)が大きくなるに従い、多孔膜層の伸び率が減少し、充放電特性が漸減する傾向があることがわかる。一方、B/A値が小さすぎると、多孔膜層の伸び率が低下する傾向があることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明は、優れた充放電特性と短絡の心配のない高い信頼性が要求されるリチウムイオン二次電池の分野において極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明に係る多孔膜層の構成を示す概念図である。

【図2】本発明に係る多孔膜層が接合された電極の配置の一例を示す概念図である。

【図3】本発明のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面概念図である。

【図4】コアシェル型のゴム粒子の一例のFT-IR吸収スペクトルである。

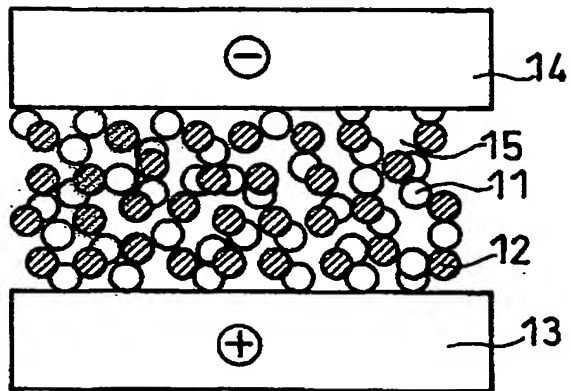
【符号の説明】

【0051】

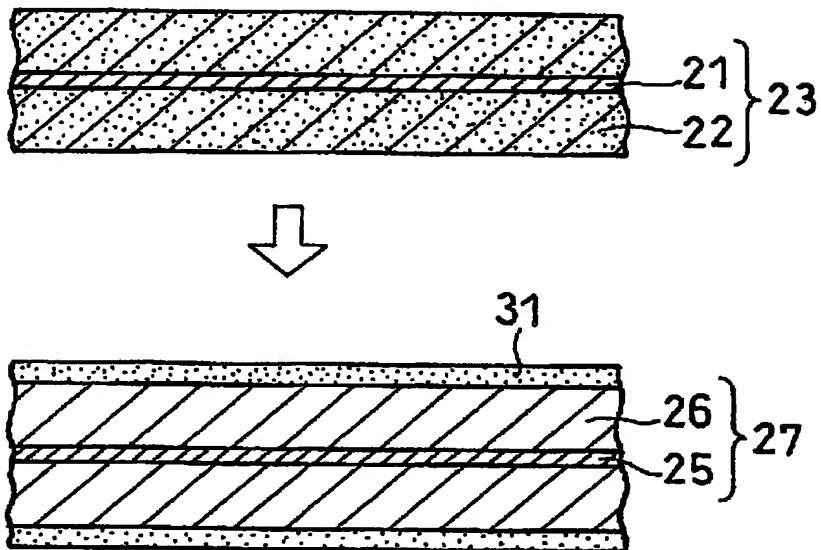
- 11 コアシェル型のゴム粒子
- 12 フィラー粒子
- 13、23 正極
- 14、27 負極
- 15 空隙
- 21 アルミニウム箔芯材
- 22 正極合剤
- 24 正極リード
- 25 銅箔芯材
- 26 負極合剤
- 28 負極リード
- 29 電池缶
- 30 封口板
- 31 多孔膜層
- 31a、31b 絶縁リング
- 32 ガスケット

【書類名】 図面

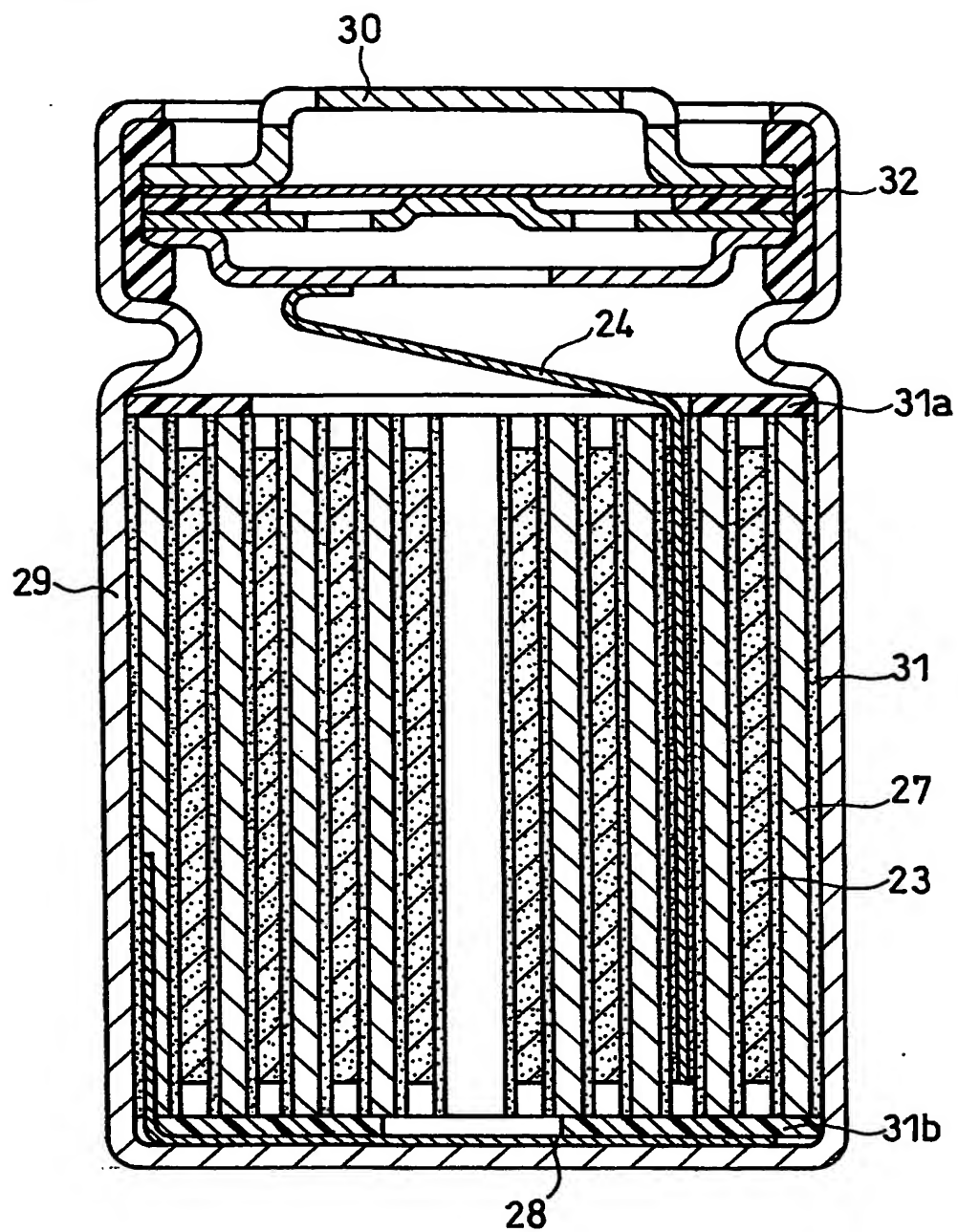
【図 1】



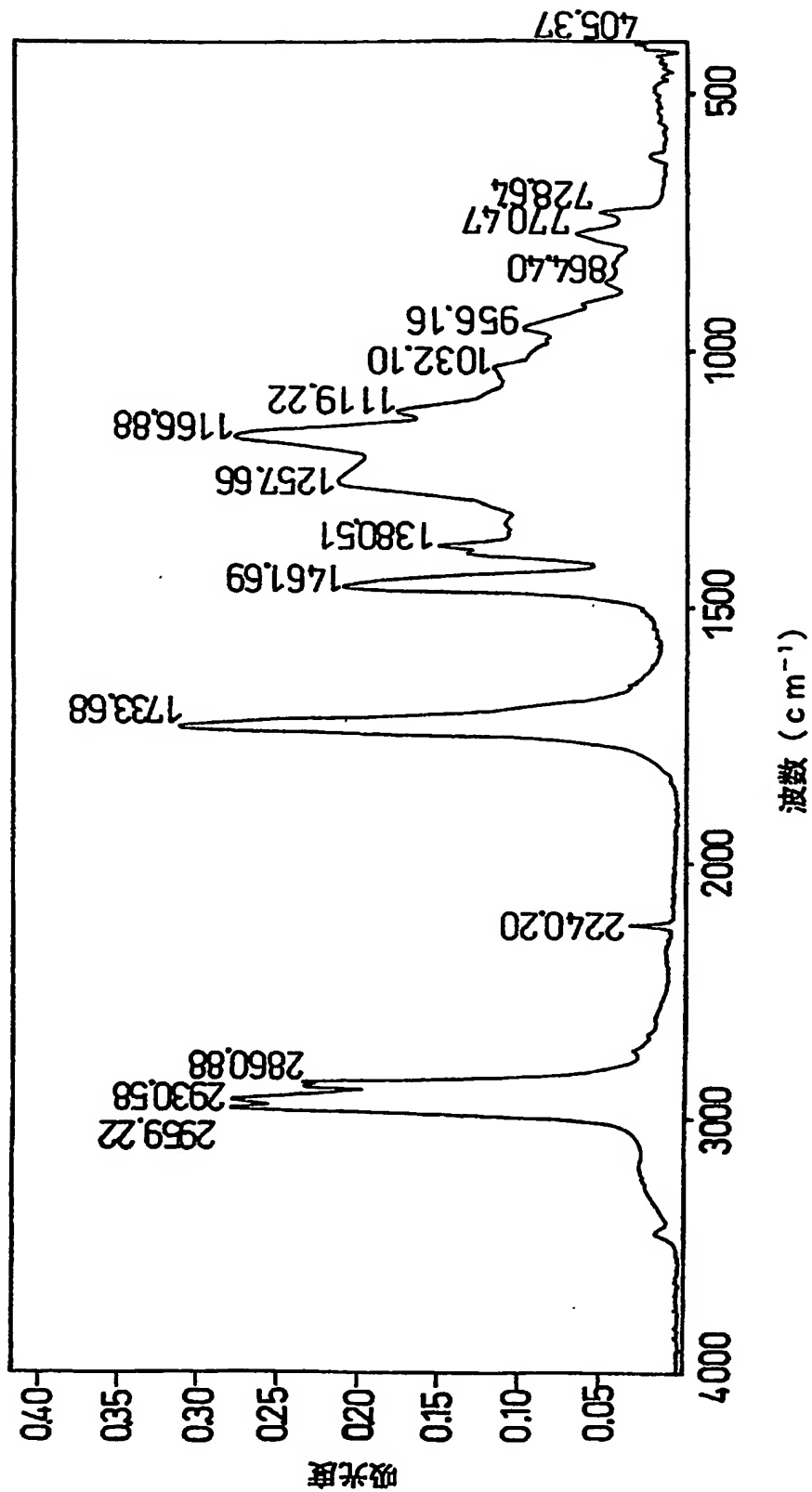
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 耐熱性およびリチウムイオン伝導性に優れ、かつ、極板群内部に発生する応力に対する十分な耐性を有したセパレータを用いることにより、充放電特性と信頼性を両立するリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部であり、前記多孔膜層の伸び率は、15%以上であり、前記多孔膜層は、前記樹脂材料により、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されており、前記正極と前記負極とが、前記多孔膜層を介して渦巻状に捲回されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 4 3 5 8 4
受付番号	5 0 3 0 1 6 3 3 0 8 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 10 月 1 日

特願 2 0 0 3 - 3 4 3 5 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社